

%



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets

(11) Numéro de publication:

0 147 267

A1

(12)

## DEMANDE DE BREVET EUROPÉEN

(21) Numéro de dépôt: 84402300.2

(51) Int. Cl.<sup>4</sup>: C 08 G 69/48

(22) Date de dépôt: 13.11.84

(30) Priorité: 23.11.83 FR 8318626

(71) Demandeur: Société ATOCHEM  
12/16, allée des Vosges  
F-92400 Courbevoie(FR)

(43) Date de publication de la demande:  
03.07.85 Bulletin 85/27

(72) Inventeur: Blondel, Philippe  
Côte Saint-Michel Rwsidence le Mont Joli No 2  
F-27300 Bernay(FR)

(84) Etats contractants désignés:  
BE CH DE GB IT LI NL SE

(72) Inventeur: Jungblut, Camille  
Les Mollands Saint-Leger des Rostes  
F-27300 Bernay(FR)

(54) Production de macromères polyamides portant au moins une insaturation à chacune des deux extrémités de la séquence polyamide, les macromères obtenus et leurs applications.

(57) Production d'un macromère polyamide portant au moins deux insaturations, dont une à chacune des deux extrémités de la séquence de polyamide : il consiste à polymériser une majeure partie d'un monomère de polyamide à au moins 5 atomes de carbone ou à chauffer une majeure partie d'un oligomère de polyamide en présence d'un partie mineure d'au moins un composé insaturé, susceptible de réagir avec le ou les groupes terminaux, -NH<sub>2</sub> ou/et -COOH du polyamide formé, ainsi que d'une partie mineure d'un composé auxiliaire assurant la fixation du composé insaturé aux deux extrémités de la chaîne polyamide, les trois matières réagissantes étant maintenues à l'état fondu à une température supérieure à celle à laquelle fond leur combinaison finale.

47 267 A1

BEST AVAILABLE COPY

PRODUCTION DE MACROMERES POLYAMIDES PORTANT AU MOINS  
UNE INSATURATION A CHACUNE DES DEUX EXTREMITES DE LA  
SEQUENCE POLYAMIDE, LES MACROMERES OBTENUS ET LEURS  
APPLICATIONS

5 La présente invention se rapporte à la fabrication de macromères polyamides, insaturés ; elle concerne des séquences de longueur limitée de polyamide, se terminant à chacune de leurs deux extrémités par un motif renfermant au moins une double liaison. L'invention comprend  
10 également un procédé perfectionné pour la production de tels macromères, ainsi que des applications de ceux-ci.

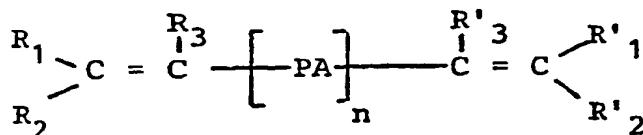
Très peu de travaux ont été consacrés dans la technique antérieure à ce genre de polymères. Il apparaît que des polyamides, porteurs de plusieurs doubles liaisons, 15 aient été, jusqu'à présent, préparés seulement en vue de l'obtention de polymères réticulables par des radiations ionisantes. D'après les publications de brevets japonais n° 125 016, 125 017 et 125 018 de 1976, résumés dans C.A. 87, 1977 références 24148 à 24150, et le brevet US 20 N° 3 483 104, les produits en question sont préparés en deux étapes : d'abord chauffage d'un précurseur de polyamide avec un anhydride ou un chlorure d'acide carboxylique, ensuite réaction d'un composé acrylique avec l'oligomère obtenu. La réaction a lieu le plus souvent au sein 25 d'un solvant, et les températures appliquées ne dépassent pas 200°C. Cette technique concerne des télomères porteurs de 2 à 4 doubles liaisons, la séquence de polyamide y étant assez courte, notamment ne dépassant pas 5 motifs de reste d'amino-acide par double liaison. D'après l'US précité il 30 y a même une insaturation dans la séquence polyamidique elle-même. Il s'agit donc de corps à degré relativement élevé d'insaturation. Il s'avère que la composition finale, désirée, est difficile à obtenir par le réglage des proportions des matières de départ : des réactions secondaires 35 font que les rapports initiaux d'anhydride ou chlorure d'acide, et de dérivé acrylique, au précurseur de polyamide, ne se retrouvent pas dans le télomère obtenu.

La présente invention fut motivée par la découverte qu'en dehors de la réticulation par radiations ion-

santes, des macromères polyamidiques, porteurs d'une double liaison aux deux extrémités de chacune des chaînes, ont d'intéressantes applications, même lorsque le taux d'insaturation y est plus ou moins faible, par exemple de 5 1 double liaison pour 6 à 120 motifs d'acide aminé. Ainsi, par réticulation en présence de composés libérant des radicaux libres ou, sans catalyseur, à températures élevées, de l'ordre de 180° à 300°C ou plus, peut-on obtenir des masses pour objets moulés, revêtements, joints d'étanchéité etc. Mélangés à de la poudre de polyamide, de tels produits permettent le revêtement de métaux avec une adhérence considérablement améliorée.

On peut représenter la macromolécule du produit selon l'invention par la formule générale suivante :

15



où PA représente une chaîne de polyamide aliphatique ou alicyclique  $\left[ -NH-A-CO \right]$  de degré de polycondensation n, 20 n pouvant varier de 2 à 240 et, plus particulièrement, de 10 à 50, et chacun des  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  et  $R'_1$ ,  $R'_2$ ,  $R'_3$  pouvant représenter l'hydrogène ou un groupe hydrocarboné aliphatique, cycloaliphatique ou aromatique.  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  et  $R'_1$ ,  $R'_2$  et  $R'_3$  sont identiques ou différents.

25

Les masses moléculaires de ces produits peuvent varier entre 340 et 20 000, et de préférence entre 500 et 10 000.

Les produits se présentent le plus souvent sous la forme de solides blancs, plus ou moins friables suivant 30 leur masse moléculaire.

Il est bien entendu que la chaîne de polyamide, dans ces produits, peut être formée par un copolymère ou/et par des unités polyamidiques porteuses de substitutions.

La plupart des macromères suivant l'invention 35 fondent entre 130° et 250°C, et surtout entre 150° et 200°C.

Le nouveau procédé, suivant l'invention, permettant d'obtenir avec sûreté les macromères désirés, consiste à chauffer un mélange comprenant en majeure partie un monomère de polyamide, ayant au moins 5 atomes de carbone, une partie mineure d'au moins un composé insaturé, porteur d'un groupe actif, susceptible de réagir avec le ou les groupes terminaux,  $-\text{NH}_2$  ou/et  $-\text{COOH}$ , du polyamide formé au cours du chauffage, ainsi qu'une partie mineure d'un composé auxiliaire, possédant des groupes actifs pour assurer la fixation du composé insaturé aux deux extrémités de la chaîne polyamide, ce composé auxiliaire étant choisi parmi les diacides ou diamines.

Ce procédé est la plupart du temps réalisé en une seule étape, les trois sortes de matières réagissantes étant fondues ensemble et chauffées à une température supérieure à celle à laquelle fond leur combinaison finale. Cette température de chauffage est supérieure à 200°C, de préférence entre 210°C et 300°C, le plus souvent à 220°-280°C.

Le procédé diffère ainsi nettement de celui de la technique connue, rappelée plus haut, qui - elle - comprend au moins deux étapes et utilise des températures ne dépassant pas 200°C.

Il en résulte la possibilité d'obtention, suivant l'invention, de macromères dont la composition peut être connue comme le laisse prévoir la théorie et reproducible, à partir des proportions des réactifs mis en oeuvre, ce qui n'est pas le cas dans le procédé connu. En outre, l'invention rend possible la production d'une vaste gamme de macromères possédant 1 à plus de 120 motifs d'amino-acide par double liaison.

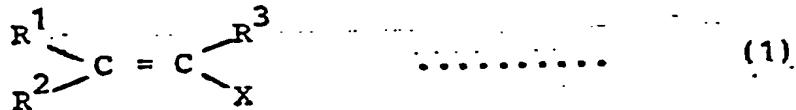
Dans la pratique du procédé suivant l'invention, le mélange chauffé est maintenu dans une atmosphère de gaz inerte, notamment d'azote. Le chauffage dure en général 0,5 à 10 heures et plus souvent 1 à 6 heures, de pré-

férence avec agitation.

Le précurseur de polyamide, c'est-à-dire le monomère susceptible de subir la polycondensation en polyamide, utilisé dans le procédé de l'invention, est constitué par un ou plusieurs oméga-amino acides, lactames, sels de diacides avec diamines ou des mélanges de diacides avec diamines. On peut, bien entendu, utiliser leurs mélanges, ce qui donne des copolyamides. Ainsi peut-on employer les composés couramment utilisés dans la fabrication de polyamides, par exemple : caprolactame, lauryl-lactame, acide amino-caproïque, oenanthonolactame, acides amino-7 heptanoïque, amino-11 undécanoïque, amino-12 dodécanoïque ; mélanges ou sels de diamines telles qu'hexaméthylène diamine, hexaméthylène diamine, undécaméthylène diamine, dodécaméthylène diamine, métaxylylène diamine, bis-p.amino-cyclohexylméthane, etc. avec des diacides comme téréphthalique, isophthalique adipique, azélaïque, sébacique, dodécane dicarboxylique, glutarique etc. Ces amines ou/et acides peuvent, bien entendu, porter des substituants connus dans l'art.

Le choix du ou des composés insaturés, à chauffer avec le précurseur de polyamide, est vaste. Ce composé, qui porte au moins une double liaison, et peut en avoir plusieurs, est doté d'un groupe actif tel que carboxyle, hydroxyle, amino, époxy, carbalkoxy, etc. Les groupes  $-NH_2$  et  $-COOH$  sont fort avantageux et aisément accessibles ; les acides non saturés sont particulièrement intéressants, parce qu'ils jouent en même temps le rôle de régulateur de chaîne, en bloquant une partie des groupes amine du précurseur de polyamide.

Les composés insaturés, porteurs des groupes susmentionnés, peuvent appartenir à différentes classes de composés organiques. Ils peuvent être notamment du type



5

où les groupes ou atomes R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> et R<sup>3</sup>, semblables ou différents, sont : H, halogène, alkyle, aryle, en particulier phényle, et carboxyle, norbornyle, thiényle, pyrrolyle ou furanyle, tandis que le groupe actif X peut être :

5 - (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>COOH avec n = 0 à 17; -CH<sub>2</sub>-NH-(CH<sub>2</sub>)<sub>11</sub>-COOH ; -COO-CH<sub>2</sub>-CH-CH<sub>2</sub> :



10 Y--(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-COOR avec n'=0 ou 1, Y étant -COO,

-CONH, R étant H, alkyle ou aryle ;

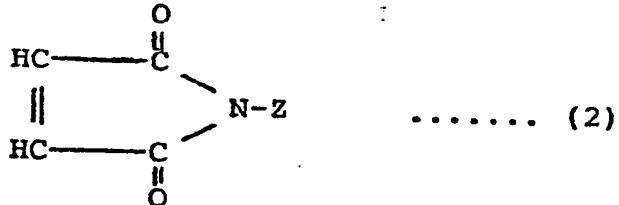
-CH<sub>2</sub>OH ; -(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>NH<sub>2</sub> avec m = 0 à 18.

Ainsi, des exemples particulièrement favorables des composés selon formule (1) sont-ils : acides ou esters des acides non saturés, acrylique, méthacrylique, cinnamique,

15 crotonique, citraconique, itaconique, vinylacétique, undécyclénique, maléique, fumarique, 5'-norbornène-2 acrylique, 3'-furanyl-2 acrylique, 3'-pyrrolyl-2 acrylique, N-allyl aminobenzoïque, N-acryloyl aminobenzoïque, N-méthacryloyl aminobenzoïque, acryloyl oxybenzoïque, méthacryloyl oxybenzoïque, N-acryloyl ou N-méthacryloyl p-aminophénylacétique, N-allyl amino-11-undécanoïque, et autres, similaires.

D'autres types de composés insaturés, convenant au procédé suivant l'invention, peuvent être représentés par la formule

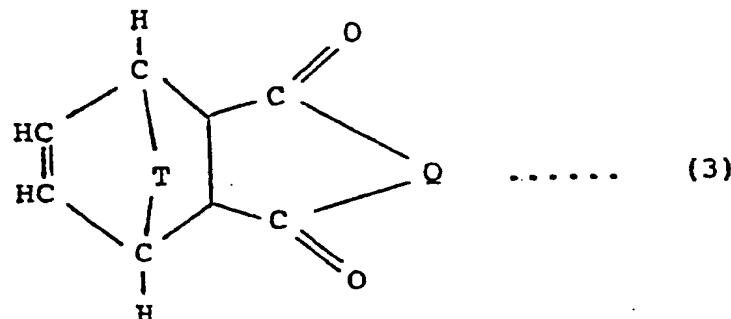
25



30 Z désignant un groupe -(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-COOR ou --COOR, dans lequel R est/alkyle, un aryle ou H et m' un nombre entier de 1 à 17. Des exemples de tels composés sont les acides et les esters N-maléimido : hexanoïques, p.benzoïques, undécanoïques, dodécanoïques, etc.

35 On peut également employer, en tant que composé

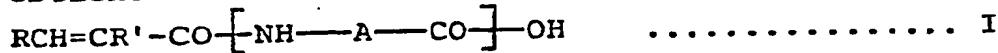
insaturé, un corps bi- ou tri-cyclique du type



T désigne ici  $-\text{CH}_2-$ , mais peut ne pas exister, auquel cas  
10 le composé comprend seulement deux cycles. Q est  
 $>\text{N-C}_6\text{H}_5\text{-COOR}$  ou  $>\text{N-(CH}_2\text{)}_m\text{-COOR}$ , R étant un H, un alkyle  
ou un aryle et  $m = 1$  à 17. A titre d'exemples non limita-  
tifs de ces composés, on peut citer les imides dérivés des  
anhydrides tels que tétrahydrophthalique, p.N-maléimido  
15 benzoïque, p/endo-cis-bicyclo(2,2,1)-5 heptène-2,3 dicar-  
boxylique].

Bien que l'invention ne soit pas limitée par un  
mécanisme des réactions impliquées, quelques uns de ses  
aspects peuvent être illustrés par les schémas réaction-  
nels suivants.

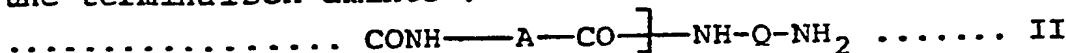
En chauffant n moles d'un oméga-amino acide  
 $\text{NH}_2\text{-A-COOH}$  avec 1 mole d'un acide éthylénique  $\text{RCH=CHR}'\text{COOH}$ ,  
on obtient un macromère :



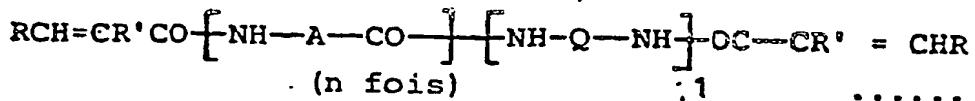
25 (n fois)

dont un bout de chaîne porte le groupe insaturé  $\text{RCH=CH...}$   
de l'acide employé.

Si l'on ajoute une diamine  $\text{NH}_2\text{-Q-NH}_2$ , elle donne  
au chauffage, avec l'autre bout de chaîne du macromère I,  
30 une terminaison aminée :



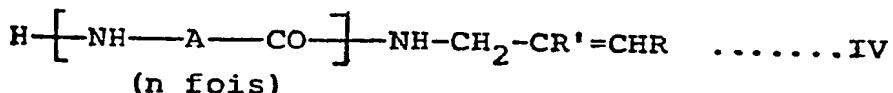
Par la réaction d'une seconde mole d'acide oléfinique  
 $\text{RCH=CHR}'\text{COOH}$  avec le macromère II, on amidifie le  $-\text{NH}_2$  du  
composé II, ce qui donne un macromère III porteur de deux  
35 doubles liaisons, une dans chacune des chaînes terminales:



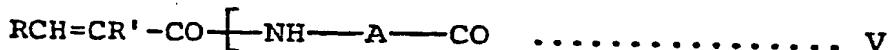
Un élément inattendu, dans le procédé de l'invention, apparaît en ce que les trois réactions ci-dessus,

5 conduisant aux macromères I, II et III, sont réalisables en un seul temps, si l'on mélange d'avance  $n$  moles d'oméga amino acide avec 2 moles d'acide non saturé et 1 mole de diamine.

De façon analogue, l'invention peut être mise  
10 en œuvre par l'emploi d'une amine non saturée  $\text{RCH}=\text{CR}'-\text{CH}_2-\text{NH}_2$  qui conduit à un macromère insaturé à une de ses extrémités :



15 Pour passer à un macromère di-insaturé, on peut traiter IV par un acide oléfinique, en vue de l'amidation du  $\text{NH}_2$  restant :



Une autre façon pour fixer le groupe insaturé est d'employer  
20 d'abord comme composé intermédiaire un diacide saturé  $\text{HOOC}-\text{Q}-\text{COOH}$  et ensuite une 2ème mole d'amine  $\text{RCH}=\text{CR}'-\text{CH}_2-\text{NH}_2$  ou, par exemple, un composé époxy de façon réciproque à celle des réactions III-III vues plus haut.

25 Ce qui précède donne une idée de la structure des macromères insaturés, obtenus suivant l'invention. On a déjà noté plus haut que ces polymères comportent en général 2 à 120 unités amidiques, provenant d'un oméga-amino acide, pour 1 d'un composé insaturé. Les masses moléculaires moyennes, en nombre, de ces macromères s'échelonnent  
30 entre 340 et 20 000 pour la di-insaturation.

35 Une application particulière des nouveaux macromères consiste à les mélanger à des polyamides usuels pour produire un revêtement sur du métal ; il en résulte une adhérence bien meilleure que celle du polyamide classique, seul. On connaît, en effet, la technique selon laquelle un

objet métallique à revêtir est d'abord chauffé, puis plongé dans de la poudre de polyamide maintenue en suspension par fluidisation ; la fusion du polymère sur la surface métallique, suivie d'une solidification, produit le revêtement. Cependant, l'adhérence des polyamides, surtout sur certains métaux, notamment sur tôle galvanisée, acier, aluminium ou zinc galvanisé, laisse à désirer. Cela oblige à faire subir au métal un traitement préalable, ou à le revêtir d'abord d'une couche de primaire d'accrochage, surtout s'il est destiné à un usage où il peut être exposé à l'action de l'eau chaude ou de la vapeur, comme c'est le cas des machines à laver. Or, les demandeurs ont constaté le fait imprévu que l'adhérence du polyamide devient bonne lorsqu'à la poudre utilisée on ajoute de la poudre d'un macromère insaturé suivant la présente invention. L'amélioration est particulièrement sensible en présence d'eau bouillante. Cela peut s'expliquer par la réticulation qui se produit pendant la formation du revêtement à chaud, et qui - d'ailleurs - renforce la résistance du revêtement à l'abrasion, aux solvants et aux intempéries. L'application des macromères suivant l'invention dispense d'un prétraitement du métal, notamment de l'application d'une couche primaire, d'où progrès technique indéniable.

Selon les cas, la proportion de macromère ajouté au polyamide peut varier entre toutes limites requises ; elle est, en général, d'environ 1 à 30% en poids du polyamide, et le plus souvent de 3 à 15%.

L'invention est illustrée par les exemples non limitatifs qui suivent.

### 30 EXEMPLE 1

Préparation d'un macromère à insaturations terminales, aux deux extrémités de la chaîne.

Dans un réacteur métallique de 2 litres de capacité, à trois tubulures : entrée de gaz, communication avec un système de distillation comprenant un condenseur relié à un récepteur de distillat ainsi qu'un agitateur à ancre,

9  
0147267

on introduit 600 g (2,985 moles) d'acide amino-11-undécanoïque, 12,66 g (0,11 mole) d'hexaméthylènediamine et 18,7 g (0,22 mole) d'acide crotonique, soit 13,56 moles d'aminoo-acide pour 1 mole d'acide crotonique. Le réacteur  
5 est purgé à l'azote puis chauffé jusqu'à 240°C toutes vannes fermées. La durée de la montée en température est de 45 minutes environ. Après 1 heure de réaction sous agitation à 60 tours/mn, le réacteur est décomprimé, puis la réaction est poursuivie pendant 4 heures sous un cou-  
10 rant d'azote de 30 l/h. En fin de réaction, on applique au réacteur un vide de 0,3 à 0,5 mbar pendant 30 minutes. Le macromère est ensuite soutiré dans un bac à eau puis séparé, séché dans une étuve sous vide à 50°C pendant 14 heures. La masse moléculaire moyenne en nombre, par vis-  
15 cosimétrie est trouvée égale à 5300.  $[\eta] = 6,15 \cdot 10^{-4}$ .  
 $\overline{M}_n^{0,78} \cdot (m \cdot crésol \cdot 25^\circ C) \cdot Tf = 180-181^\circ C$  (DSC). Le produit obtenu est blanc, friable, inodore.

EXEMPLE 2

Préparation d'un macromère à insaturations terminales,  
20 aux deux extrémités de la chaîne.

Dans le réacteur de l'exemple 1, on traite 600 g (3,05 moles) de lauryllactame, 14,96 g (0,102 mole) d'acide adipique et 1,2 g d'acide hypophosphoreux comme catalyseur d'ouverture du cycle lactame. Après 3 purges à l'azote, le réacteur est chauffé à 260°C toutes vannes fermées et la réaction est poursuivie pendant 6 heures. Après refroidissement du réacteur on effectue un prélèvement (5g) sur lequel est déterminée la masse moléculaire moyenne en nombre par le dosage des groupements carboxyliques puis on ajoute 23,2 g (0,2 mole) d'hexaméthylène diamine et 17,2 g (0,2 mole) d'acide crotonique, soit 1 mole de celui-ci pour 15,25 moles de lactame.

Le réacteur est chauffé pendant 2 heures, toutes vannes fermées, à 260°C, puis, après détente, pendant 6 heures à 250°C sous azote. Sur le produit obtenu on trouve :

$\eta_{inh}$  intrinsèque :  $1,55 \cdot 10^{-3} \cdot \overline{M}_n^{0,70}$  (m. crésol, 20°C)

$\overline{M}_n(\eta) = 6500 \quad T_f = 169^\circ\text{C}.$

Le produit obtenu est blanc, friable, inodore.

#### EXEMPLE 3

Comme dans l'exemple 1, la réaction est répétée avec 7 composés organiques différents, comportant un groupement carboxylique à l'une de leurs extrémités et un groupement insaturé à l'autre bout.

Le tableau 2 donne les valeurs des masses moléculaires et 10 les températures de fusion des macromères synthétisés de cette manière, c'est-à-dire avec de l'acide amino-11 undécanoïque et l'hexaméthylène diamine.

TABLEAU 1

|    | Macromère           | $\overline{M}_n(\eta)$ | $T_f$ °C (DSC) |
|----|---------------------|------------------------|----------------|
| 15 | acrylate            | 6800                   | 190            |
|    | cinnamate           | 6225                   | 188            |
|    | crotonate           | 5730                   | 184            |
|    | méthacrylate        | 5830                   | 184            |
|    | tétrahydrophthalate | 5050                   | 182            |
| 20 | undécylénate        | 4720                   | 179            |
|    | nadate              | 5770                   | 184            |

#### EXEMPLE 4

Macromère acrylique di-insaturé.

Dans le réacteur de l'exemple 1, on introduit 25 531,9 g (2,7 moles) de lauryllactame, 14,6 g (0,1 mole) d'acide adipique et 55 g d'eau (10% pondéral). On chauffe le tout, vannes fermées, à 270°C pendant 2 heures et la pression atteint 27 bars. On décomprime ensuite lentement 30 puis on continue la réaction pendant 1 heure sous courant d'azote. On laisse refroidir le réacteur jusqu'à 210°C, puis on ajoute 25,6 g (0,2 mole) d'acrylate de glycidyle  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOCH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2$ , c'est-à-dire 1 mole d'acrylate

35 pour 13,5 moles de lactame. On continue la réaction pendant

2 heures. A noter qu'ici les groupes actifs du composé insaturé (acrylate) étaient les groupes époxy. La masse moléculaire moyenne en nombre du macromère obtenu est de 5750.

##### 5 EXEMPLE 5

Application d'un macromère avec réticulation en présence de peroxyde.

Pour obtenir un mélange homogène, le macromère bi-crotonate Mn 5300, obtenu selon l'exemple 1, est d'abord réduit en poudre de granulométrie < 80 microns ; il est mélangé avec une solution acétonique à 1,5% en poids de peroxyde de dicumyle que l'on évapore ensuite à sec. Des plaques réticulées sont obtenues par moulage en compression dans un moule en acier inoxydable de diamètre = 125 mm, épaisseur = 2 mm, placé entre les plateaux d'une presse chauffante, préchauffés à 210°C. Pressage : 210°C ; 10 bars ; 30 minutes.

Les plaques sont jaunes, lisses et homogènes.

Le taux de gel est de 100%, mesuré par traitement de 5 g de produit en poudre dans 250 ml de m-crésol pendant 24 heures sous agitation à la température ambiante.

La résistance de ce produit est excellente aux solvants acides ou basiques. Les propriétés mécaniques sont intéressantes, en particulier le fluage qui reste constant au bout de 96 heures.

TABLEAU 2

|    | ISO 899 Fluage sous 1daNmm <sup>-2</sup> :                             | Heures              |        |                                   |
|----|--|---------------------|--------|-----------------------------------|
|    |  | 24                  | 48     | 96                                |
|    | Allongement %  | 7,3                 | 7,9    | 7,9                               |
| 30 | Essai au choc, Charpy  |                     |        |                                   |
|    | sans entaille :  | + 20°C<br>(ISO 979) | - 40°C | non cassé<br>non cassé            |
|    | avec entaille :  | + 20°C<br>- 40°C    |        | 6,9 kJ m <sup>-2</sup><br>4,4 " " |
|    | Module de rigidité en torsion<br>(Clash et Berg : daNm <sup>-2</sup> ) |                     |        | 3085                              |
| 35 | norme ASTM D 1043  |                     |        |                                   |

TABLEAU 2 (suite)

Essai de traction :

|   |     |
|---|-----|
| % allongement à la rupture                                      | 38  |
| contrainte à la rupture daNm <sup>-2</sup>                      | 3,2 |
| Température de fléchissement à la chaleur 66 psi : °C ASTM D648 | 52. |

5

EXEMPLE 6

Application de macromères di-insaturés, réticulés par des peroxydes.

Dans les mêmes conditions qu'à l'exemple 5,  
10 c'est-à-dire en présence de peroxyde, on a préparé des plaques avec des macromères du polyamide 11 bis-insaturés obtenus selon l'exemple 3.

La solidité des plaques est déterminée par pliage à 180°.

Le Tableau 3 donne les taux en gel % obtenus avec différents groupes insaturés.

TABLEAU 3

| Groupe insaturé du macromère     | Pliage à 180° | Taux de gel (%) |
|----------------------------------|---------------|-----------------|
| bis acrylate                     | +             | 100             |
| 20 bis cinnamate                 | +             | 92              |
| bis crotonate                    | +             | 100             |
| bis acrylate de glycidyle        | +             | 100             |
| bis méthacrylate                 | +             | 100             |
| bis méthacrylate de glycidyle    | +             | 100             |
| 25 bis tétrahydrophthalate       | -             | 0               |
| bis undécylénate                 | -             | 12              |
| bis nadate                       | +             | 9,6             |
| oligomère diacide ( $M_n=6000$ ) | -             | 0               |

+ : la plaque ne casse pas

30 - : la plaque casse.

Ces produits peuvent être teintés dans la masse par incorporation du colorant désiré, avant réticulation.

EXEMPLE 7

35 Mélange de polyamide avec un macromère.

On mélange à sec, intimement, 95 parties en poids de poudre de polyamide-11 en particules de 80 à 200 microns, dans un mélangeur à ailettes, à rotation rapide, avec 5 parties de macromère polyamide-11-bis-crotonate de Mn 5280. La poudre obtenue s'écoule librement. Elle est mise en suspension dans l'air pour former un lit fluidisé. Des revêtements sont effectués sur des plaquettes d'acier de 100x100 mm, sablées et préchauffées pendant 10 minutes à 330 °C, puis trempées pendant 4 secondes dans le lit de poudre fluidisé.

Le revêtement est transparent, lisse, sans bulles. Il tient pendant 2000 heures à l'eau bouillante sans perdre ses qualités d'adhérence. Les propriétés d'adhérence en particulier sont également conservées après 100 heures de brouillard salin.

Le Tableau 4 ci-après résume ces résultats en comparaison avec ceux du même polyamide-11 témoin, sans addition de macromère.

TABLEAU 4

|  | Tenue à l'eau bouillante         | Après 1 heure |                  | Après 2000 heures |       |
|--|----------------------------------|---------------|------------------|-------------------|-------|
|  |                                  | PA11          | Mélange PA11     | Mélange           | PA11  |
|  | Adhérence, selon norme NFT 58112 | 0             | 3,5-4            | 0                 | 3,5-4 |
|  | Cheminement                      | 3,5           | 0<br>(excellent) | 0<br>(excellent)  |       |
|  | Cloquage ASTMD 71456             | -             | 10               | -                 | 10    |

On voit que le mélange suivant l'invention conduit à un revêtement considérablement amélioré.

### EXEMPLE 8

Application à une composition liquide pour revêtements.

On peut également utiliser ces macromères diinsaturés seuls pour revêtir des métaux, par exemple des surfaces métalliques planes comme des tôles, en continu.

Le macromère de l'exemple 1 a été utilisé sous la forme suivante :

|  |                       |   |
|--|-----------------------|---|
| bis crotonate de polyamide-11  |                       |   |
| de l'exemple 1   | 97,7 parties en poids |   |
| peroxyde de dicumyle   | 1                     | " |
| adjuvants :PA57 (résine siliciumée)  | 0,3                   | " |
| "MODAFLOW" 25 h (résine acrylique)   | 1                     | " |
| Ce mélange est mis en suspension dans de l'alcool benzyllique pris comme agent d'étalement dans la proportion pondérale  |                       |   |
| 10 30 mélange / 70 alcool. Le revêtement sur plaque d'aluminium est chauffé dans un four à 240°C pendant 1 minute. Il présente un bel aspect et adhère bien, directement sur support d'aluminium, sans l'intermédiaire d'une sous-couche ; sa tenue aux chocs et à l'eau est excellente. |                       |   |
| 15 Voir Tableau 5 à la page 15.  |                       |   |

EXEMPLE 9

Mélange d'un macromère avec du polyamide et réticulation par radiations.

On mélange dans un tonneau :

|    |                                    |      |
|----|------------------------------------|------|
| 20 | du polyamide-11 $\bar{M}_n = 7000$ | 48 g |
|    | du macromère bis-cinnamate de      |      |
|    | polyamide-11 de $\bar{M}_n = 3000$ | 48 g |
|    | de la benzophénone                 | 4 g  |

Par compression on en fait un film de 1/20 de mm qui est exposé pendant 15 secondes à des radiations U.V. produites par une lampe à mercure de 1800 W avec réflecteur elliptique dont le spectre se situe entre 240 et 400 nm.  
Le taux de gel est de 72%.

0147267

15

TABLEAU 5

| Durée du traitement (heures) | Adhérence par test NFT 58112 |      |        |             | Traitement à l'eau à 39°C |           |      |        | Traitement à l'eau à 100°C |          |           |      |        |          |
|------------------------------|------------------------------|------|--------|-------------|---------------------------|-----------|------|--------|----------------------------|----------|-----------|------|--------|----------|
|                              | Adhérence                    | Choc | Pliage | Cheminement | Cloquage                  | Adhérence | Choc | Pliage | Cheminement                | Cloquage | Adhérence | Choc | Pliage | Cloquage |
| 0                            | 4-3,5                        | Bon  | Bon    | 0           | 10                        | 4-3,5     | Bon  | Bon    | 0                          | 10       | 4-3,5     | Bon  | Bon    | 10       |
| 300                          | 4-3,5                        | Bon  | Bon    | 0           | 10                        | 3,5       | Bon  | Bon    | 0                          | 10       | 3,5       | Bon  | Bon    | 10       |
| 2000                         | 3-2,5                        | Bon  | Bon    | 0           | 10                        | 3,5       | Bon  | Bon    | 0                          | 10       | 3,5       | Bon  | Bon    | 10       |

Cheminement = 0 = pas de cheminement

Cloquage = 10 = pas de cloques

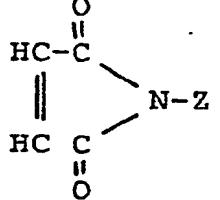
Revendications

1. Procédé de production d'un macromère polyamide portant au moins deux insaturations, dont une à chacune des deux extrémités de la séquence de polyamide, caractérisé en ce qu'il consiste à polymériser une majeure partie d'un monomère de polyamide à au moins 5 atomes de carbone ou à chauffer une majeure partie d'un oligomère de polyamide en présence d'une partie mineure d'au moins un composé insaturé, susceptible de réagir avec le ou les groupes terminaux  $\text{-NH}_2$  ou/et  $\text{-COOH}$  du polyamide formé ainsi que d'une partie mineure d'un composé auxiliaire assurant la fixation du composé insaturé aux deux extrémités de la chaîne polyamide, les trois matières réagissantes étant maintenues à l'état fondu à une température supérieure à celle à laquelle fond leur combinaison finale.
- 15 2. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que la température de chauffage est supérieure à  $200^\circ\text{C}$ , notamment comprise entre  $210^\circ\text{C}$  et  $300^\circ\text{C}$ , plus particulièrement entre  $220^\circ$  et  $280^\circ\text{C}$ .
3. Procédé suivant la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que le mélange, soumis au chauffage, contient 2 moles de composé insaturé et 1 mole de composé auxiliaire, en particulier un diacide carboxylique, ou une diamine pour 2 à 240 moles d'un monomère de polyamide.
- 25 4. Procédé suivant la revendication 3, caractérisé en ce que le mélange contient 2 moles de composé insaturé et 1 mole de composé auxiliaire pour 12 à 240, et en particulier pour 20 à 100, moles d'un monomère de polyamide.
- 30 5. Procédé suivant une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que le composé insaturé, qui porte une ou plusieurs doubles liaisons, possède un groupe actif notamment carboxyle, hydroxyle, amino, époxy ou ester.
6. Procédé suivant une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le composé insaturé est du type

$R^1 R^2 C=CR^3 X$  où les groupes ou atomes  $R^1$  à  $R^3$ , semblables ou différents sont H, haloène, alkyle ou aryle, en particulier phényle, et carboxyle, norbornyle, thiényle, pyrrolyle ou furanyle, X étant :  $-(CH_2)_n COOH$  avec  $n=0$  à 17 ;  
 5  $-CH_2-NH-(CH_2)_{11}-COOH$  ;  $-COO-CH_2-CH-CH_2$  ;  $Y-C_6H_4-COOR$  où Y est  $-COO-$ ,  $-CO-NH-$ , R étant H, alkyle ou aryle ;  $-CH_2OH$  ;  $-(CH_2)_m NH_2$  avec  $m=0$  à 18.

7. Procédé suivant la revendication 6, dans lequel  
 10 le composé insaturé est l'acide acrylique ou méthacrylique.

8. Procédé suivant la revendication 6, dans lequel le composé insaturé est l'acide cinnamique, crotonique ou undécylénique.

15 9. Procédé suivant une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que le composé insaturé est du type  
  
 où Z désigne un groupe  $-(CH_2)_m$ ,  $-COOR$  ou  $-C_6H_4-COOR$ , R étant un alkyle, aryle ou H, et m' un nombre entier de 1 à 17, en particulier ce composé étant un acide ou ester N-maléimido hexanoïque, p.benzoïque, undécanoïque ou dodécanoïque.

20 10. Procédé suivant une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que le composé insaturé est un corps  
 25 bicyclique ou tricyclique.

11. Nouveau macromère, constitué par une séquence polyamide terminée à ses deux extrémités par des groupes insaturés, caractérisé en ce que la séquence polyamide comporte 6 à 120 motifs de précurseur du polyamide par 30 double liaison et, en particulier, 10 à 50 de tels motifs.

12. Macromère suivant la revendication 11, caractérisé en ce que sa masse moléculaire en nombre est de 340 à 20 000, et de préférence de 500 à 10 000.

13. Application de macromères polyamidiques, dont la 35 séquence de polyamide est terminée à ses deux extrémités

par des groupes insaturés, à la préparation de résines réticulables en présence de radicaux libres ou par la chaleur, le macromère étant pris seul ou en mélange avec un polyamide, de telles applications étant notamment des ob-  
jets moulés, des revêtements ou des joints d'étanchéité.

14. Application suivant la revendication 13, caractérisée en ce que 1 à 30% en poids d'un macromère, renfermant 6 à 120 motifs de précurseur de polyamide par double liaison, sont mélangés avec une poudre de polyamide, et la poudre est appliquée sur du métal chaud, pour former sur celui-ci un revêtement adhérent.



Office européen  
des brevets

## RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

**0147267**

Numéro de la demande

EP 84 40 2300

| DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS   |  |                                      |   |
|---|--|--------------------------------------|---|
| Catégorie   | Citation du document avec indication, en cas de besoin,<br>des parties pertinentes   | Revendication<br>concernée           | CLASSEMENT DE LA<br>DEMANDE (Int. Cl.4)                     |
| D, A  | US-A-3 483 104 (G.F. D'ALELIO)<br>---  |                                      | C 08 G 69/48  |
| D, A  | CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 87, no.<br>4, 25 juillet 1977, page 30, no.<br>24148b, Columbus, Ohio, US; & JP<br>- A - 76 125 018 (PPG<br>INDUSTRIES, INC.) 01-11-1976<br>---   |                                      |   |
| D, A  | CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 87, no.<br>4, 25 juillet 1977, page 30, no.<br>24149c, Columbus, Ohio, US; & JP<br>- A - 76 125 017 (PPG<br>INDUSTRIES, INC.) 01-11-1976<br>---   |                                      |   |
| D, A  | CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 87, no.<br>4, 25 juillet 1977, page 30, no.<br>24150w, Columbus, Ohio, US; & JP<br>- A - 76 125 016 (PPG<br>INDUSTRIES, INC.) 01-11-1976<br>----- |                                      | DOMAINES TECHNIQUES<br>RECHERCHES (Int. Cl.4)<br><br>C 08 G |
| Le présent rapport de recherche a été établi pour toutes les revendications               |  |                                      |   |
| Lieu de la recherche<br><b>LA HAYE</b>  | Date d'achèvement de la recherche<br><b>27-02-1985</b>   | Examinateur<br><b>STIENON P.M.E.</b> |   |
| CATEGORY DES DOCUMENTS CITES  |  |                                      |   |
| X : particulièrement pertinent à lui seul   | T : théorie ou principe à la base de l'invention   |                                      |   |
| Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie | E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date   |                                      |   |
| A : arrière-plan technologique  | D : cité dans la demande   |                                      |   |
| O : divulgation non-écrite  | L : cité pour d'autres raisons   |                                      |   |
| P : document intercalaire   | & : membre de la même famille, document correspondant  |                                      |   |

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**